

Our Ref.:
KON-1714

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



----- -X
In re Application of: :
K. Shimizu, et al :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: CELLULOSE ESTER FILM, ITS :
MANUFACTURING METHOD, POLARIZING PLATE, :
AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY :
----- -X

600 Third Avenue
New York, NY 10016

February 14, 2002

The Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Donald C. Lucas
BIERMAN, MUSERLIAN AND LUCAS
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. 056648/2001 filed March 1, 2001.

Handwritten: 2
C7.
2/19/02

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC868 U.S. PRO
10/075362
02/14/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-056648

出 願 人

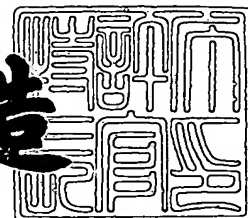
Applicant(s):

コニカ株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3100967

5027

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2227334

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 1/10
C07C 69/76
C07C 69/773
B29C 41/24

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 清水 邦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 村上 隆

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 小林 徹

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

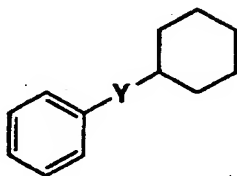
【発明の名称】 セルロースエステルフィルム及びその製造方法、偏光板、液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される構造を有する化合物を 1 ～ 3 0 質量％含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【化 1】

一般式(1)



Y は 2 価の有機基であり、芳香環及びシクロヘキサン環の少なくとも一方が置換基を有してもよい。

【請求項 2】 上記一般式（1）における Y がエステル結合を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】 分配係数 8. 5 以上の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 4】 酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 5】 総置換度 2. 5 5 ～ 2. 8 5 のセルロースエステルを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 6】 膜厚 1 0 ～ 6 0 μ m であり、かつ透湿度 2 0 ～ 2 0 0 g / m² · 2 4 h r であって、8 0 ℃、9 0 % R H で 4 8 時間加熱処理した前後での質量変化率が ± 2 % 以内であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 7】 溶液流延製膜法でセルロースエステルフィルムを製造する方法において、上記一般式（1）で示される構造を有する化合物を含むセルロースエステル溶液を支持体上に流延し、30～90秒間支持体上で乾燥させた後、剥離し、更に乾燥させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 8】 得られたセルロースエステルフィルムにおける上記一般式（1）で示される構造を有する化合物の含有率が1～30質量%であることを特徴とする請求項 7 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 9】 上記一般式（1）における Y がエステル結合を含む化合物であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 10】 上記セルロースエステル溶液が分配係数 8.5 以上の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 7～9 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 11】 上記セルロースエステル溶液が酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項 7～10 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 12】 上記セルロースエステル溶液が総置換度 2.55～2.85 のセルロースエステルを含有することを特徴とする請求項 7～11 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 13】 得られたセルロースエステルフィルムが、膜厚 10～60 μm であり、かつ透湿度 $20\sim 200\text{ g/m}^2\cdot 24\text{ hr}$ であって、80℃、90%RH で 48 時間加熱処理した前後での質量変化率が $\pm 2\%$ 以内であることを特徴とする請求項 7～12 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 14】 上記セルロースエステル溶液が酢酸メチルを含有することを特徴とする請求項 7～13 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 15】 請求項 1～6 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィ

ルムを有することを特徴とする偏光板。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 記載の偏光板を用いることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースエステルフィルム及びその製造方法に関し、特に偏光板用保護フィルムとして有用なセルロースエステルフィルムと、それを用いた偏光板及びそれを用いた表示装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、ノートパソコンの薄型、軽量化に関する開発が進んでいる。それに伴って、液晶表示装置或いは有機 E L 表示装置等に用いられる偏光板に対してもますます薄膜化の要求が強くなってきている。特に、偏光板の薄膜化に対しては、偏光板用保護フィルムの薄膜化が要望されている。しかしながら、偏光板用保護フィルムを、単に薄膜化するだけでは様々な弊害があることが判明してきている。その中の 1 つとして、透湿性（透湿度）に対し影響が現れてくる。例えば、偏光板用保護フィルムの薄膜化に伴って、透湿度は高くなり、その結果として偏光板の耐久性が低下する。この透湿度を改良するための手段がいくつか提案されている。確かに透湿度が低いほど組み入れた偏光板の耐久性は向上するが、一方で透湿度が低すぎると偏光板用保護フィルムと偏光子とを接着する際に、接着剤が乾燥しにくいという欠点を有している。

【0 0 0 3】

そのため、偏光板用保護フィルムには、これら両者を満足する透湿特性が求められている。特に、多く用いられているセルロースエステルを含む偏光板用保護フィルムでは、薄膜化により、透湿度が著しく悪化する。これに対し、可塑剤等の含有量を増加すると透湿度が改善されることが知られているが、一方で可塑剤含有量を増加しすぎると寸法安定性が悪くなるという問題があり、透湿性が良好で、かつ高いフィルム物性を有する偏光板用保護フィルムの開発が切望されてい

た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、良好な透湿度を有し、かつ寸法安定性に優れたセルロースエステルフィルムと、その製法を提供することであり、特に高温高湿或いは紫外線の耐久性に優れ、偏光板用保護フィルムとして対応できるセルロースエステルフィルム、及びそれを用いた偏光板と液晶表示装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は以下の構成により達成された。

【0006】

1. 上記一般式(1)で示される構造を有する化合物を1～30質量%含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0007】

2. 溶液流延製膜法でセルロースエステルフィルムを製造する方法において、上記一般式(1)で示される構造を有する化合物を含むセルロースエステル溶液を支持体上に流延し、30～90秒間支持体上で乾燥させた後、剥離し、更に乾燥させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0008】

3. 上記1のセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする偏光板。

4. 上記3の偏光板を用いることを特徴とする液晶表示装置。

【0009】

上記1のセルロースエステルフィルムの好ましい態様を以下に挙げる。

・上記一般式(1)におけるYがエステル結合を含む化合物であること。

【0010】

・分配係数8.5以上の紫外線吸収剤を含有すること。

・酸化珪素微粒子を含有すること。

【0011】

- ・総置換度 2.55～2.85 のセルロースエステルを含有すること。

- ・膜厚 10～60 μm であり、かつ透湿度 20～200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であって、80℃、90%RHで48時間加熱処理した前後での質量変化率が±2%以内であること。

【0012】

上記2のセルロースエステルフィルムの製造方法の好ましい態様を以下に挙げる。

【0013】

- ・得られたセルロースエステルフィルムにおける上記一般式(1)で示される構造を有する化合物の含有率が1～30質量%であること。

【0014】

- ・上記一般式(1)におけるYがエステル結合を含む化合物であること。
- ・上記セルロースエステル溶液が分配係数8.5以上の紫外線吸収剤を含有すること。

【0015】

- ・上記セルロースエステル溶液が酸化珪素微粒子を含有すること。
- ・上記セルロースエステル溶液が総置換度2.55～2.85のセルロースエステルを含有すること。

【0016】

- ・得られたセルロースエステルフィルムが、膜厚 10～60 μm であり、かつ透湿度 20～200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であって、80℃、90%RHで48時間加熱処理した前後での質量変化率が±2%以内であること。

【0017】

- ・上記セルロースエステル溶液が酢酸メチルを含有すること。

本発明者らは、上記課題を改善するため鋭意検討を重ねた結果、薄膜のセルロースエステルフィルムであっても透湿度を満足し、更に寸法安定性に優れた偏光板用保護フィルムとして対応できるセルロースエステルフィルムを得ることができた。

【0018】

即ち、本発明者らは、上記一般式（１）で示される構造を有する化合物をセルロースエステルフィルム自体の１～３０質量％含有することによって達成されることを見出し、本発明に至ったものである。

【 0 0 1 9 】

上記一般式（１）で示される構造を有する化合物の添加量は５～２５質量％添加することが好ましく、特に好ましくは１０～２０質量％である。

【 0 0 2 0 】

一般式（１）で示される構造を有する化合物について更に詳しく説明すると、前記シクロヘキサン環と芳香環が２価の有機基Ｙによって繋がっている構造を有している。２価の有機基Ｙは特に限定はされないが、特にエステル結合を有していることが好ましい。前記シクロヘキサン環と芳香環は置換基を有していてもよく、置換基の種類としては特に限定はないが、アルキル基が好ましい。本発明においては、シクロヘキサン環が置換基を有していることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

特にシクロヘキサン環が水素以外の置換基を少なくとも１つ有していることが、セルロースエステルとの相溶性等の点で好ましく、置換基としてはアルキル基が好ましい。

【 0 0 2 2 】

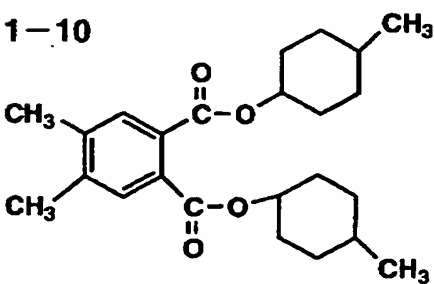
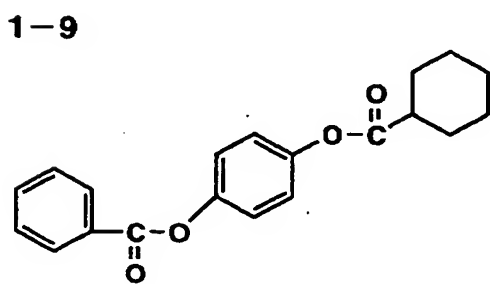
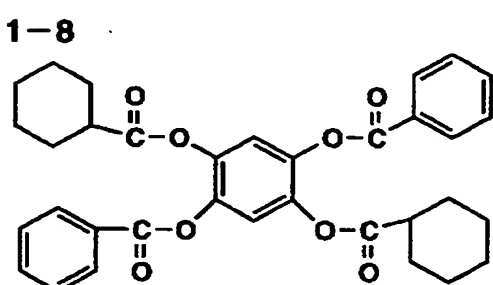
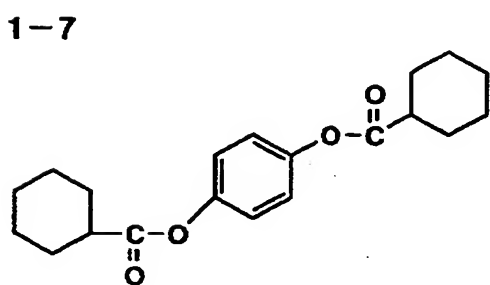
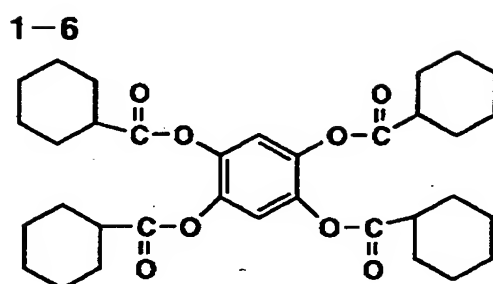
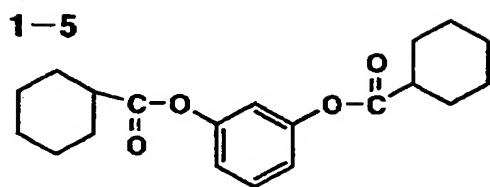
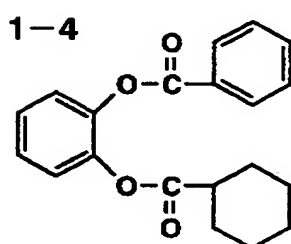
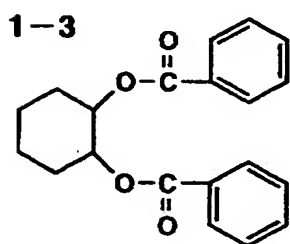
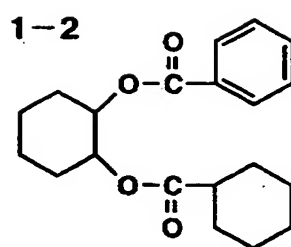
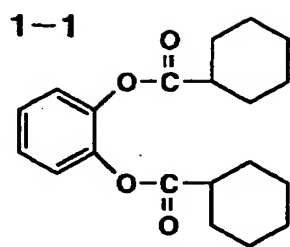
一般式（１）で示される構造を有する化合物は、前記シクロヘキサン環と芳香環が繋がっている構造を分子内に少なくとも１つ以上有しているものであるが、２つ以上であることが特に好ましい。前記構造を２つ以上有する場合、共通のシクロヘキサン環に対して２つ以上の芳香環が繋がっている構造を有していることが好ましく、或いは共通の芳香環に対して２つ以上のシクロヘキサン環が繋がっている構造を有していてもよい。

【 0 0 2 3 】

具体的には以下に挙げるものが用いられるが、これらのみに限定されるものではない。これらは同時に２種以上を添加することもできる。

【 0 0 2 4 】

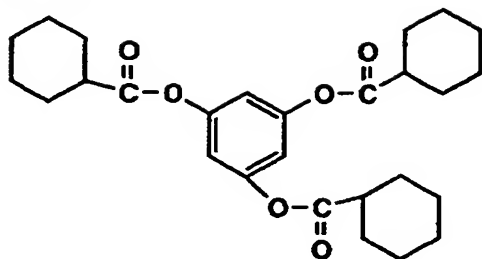
【化 2】



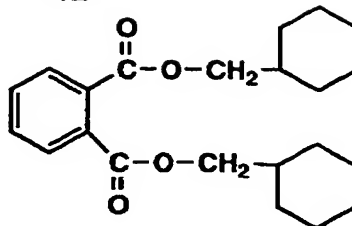
【0025】

【化 3】

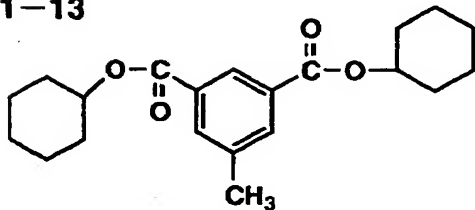
1-11



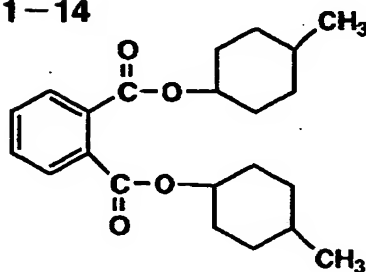
1-12



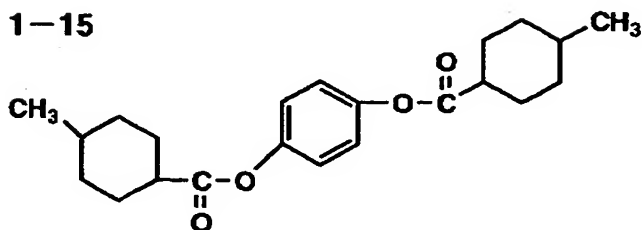
1-13



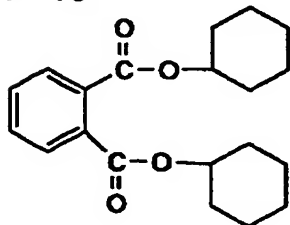
1-14



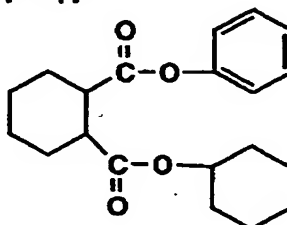
1-15



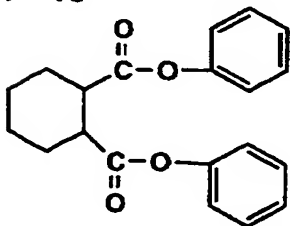
1-16



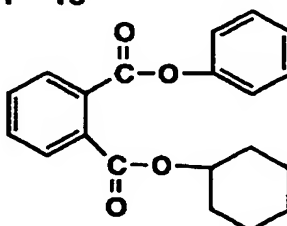
1-17



1-18



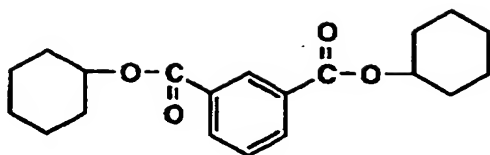
1-19



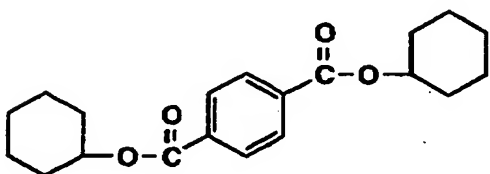
【0026】

【化 4】

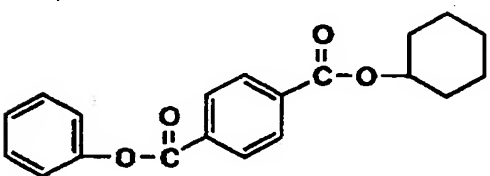
1-20



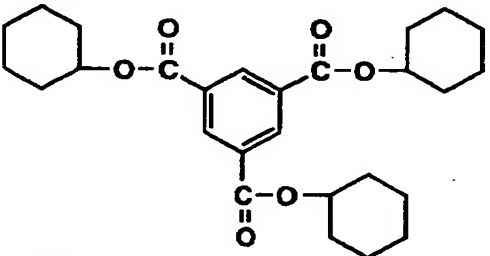
1-22



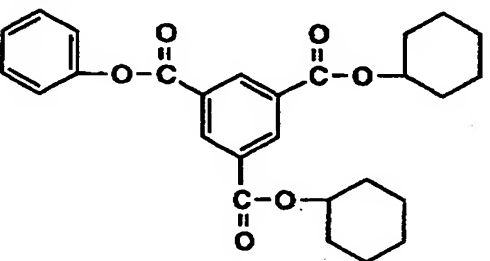
1-24



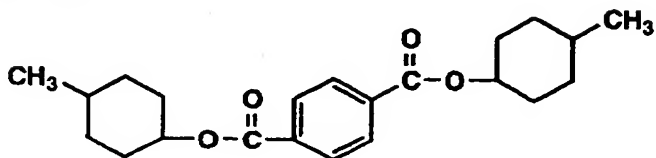
1-26



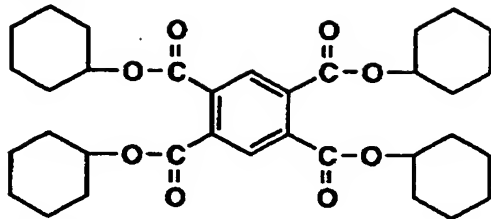
1-28



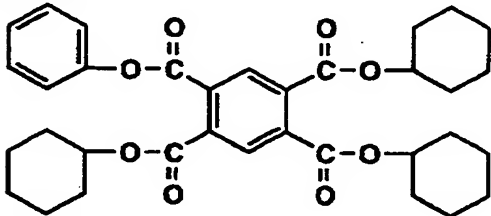
1-30



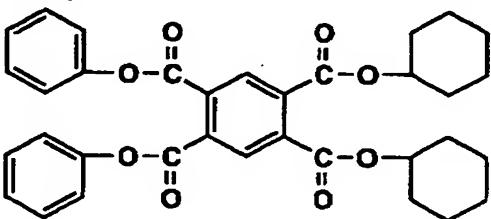
1-21



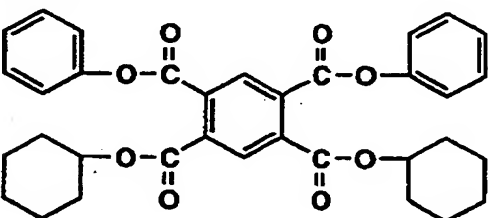
1-23



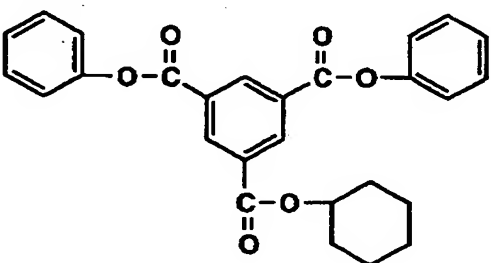
1-25



1-27



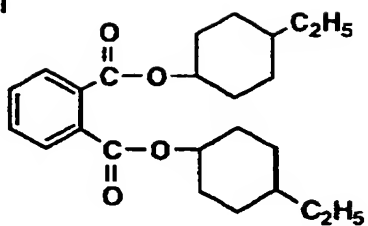
1-29



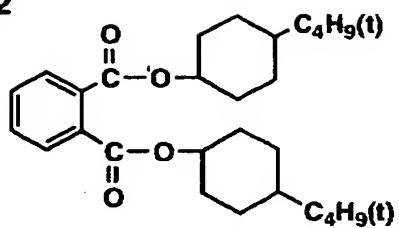
【0027】

【化 5】

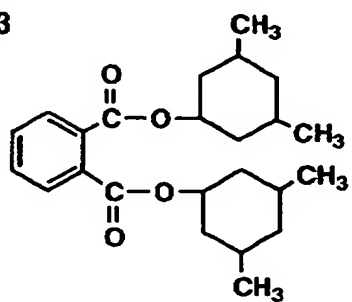
1-31



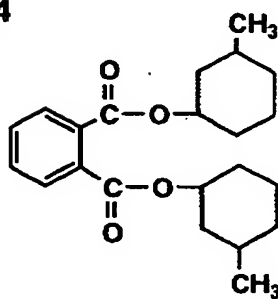
1-32



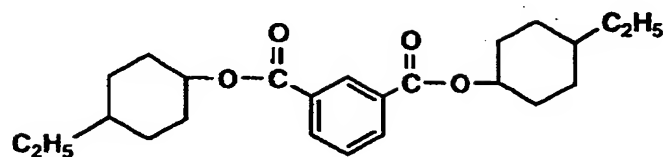
1-33



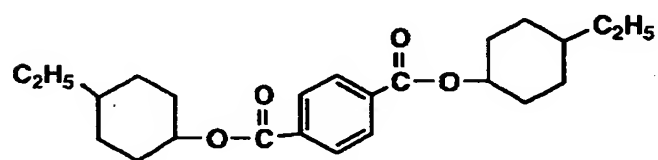
1-34



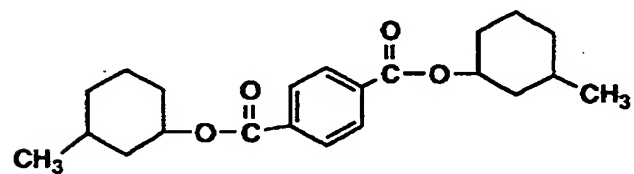
1-35



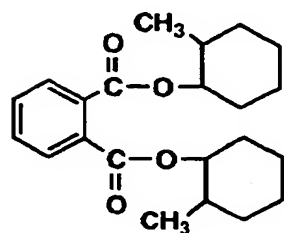
1-36



1-37



1-38



【0028】

一般式(1)で表される化合物は分子量200～2000であることが好ましく、更に300～1500であることが好ましく、特に350～1000であることが好ましい。最も好ましいのは350～500である。

【0029】

セルロースエステルフィルムに上記一般式(1)で示される構造を有する化合物を1～30質量%含有することにより、薄膜であっても良好な透湿度を有し、かつ寸法安定性に優れるという効果が得られる。そして、特に高温高湿或いは紫外線照射による耐久性にも優れ、偏光板用保護フィルムとして対応できるという顕著に優れた効果も期待できる。

【0030】

これらは、市販品を入手してもよいし、エステル化反応などの公知の方法により合成することができる。

【0031】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる好ましい製膜工程は、下記に示す溶解工程、流延工程、溶媒蒸発工程、剥離工程、乾燥工程及び巻き取り工程からなる。以下に各々の工程を説明する。

《溶解工程》

本発明において、セルロースエステル溶液のことをセルロースエステルドープ又は単にドープという。当該溶解工程は、セルロースエステルのフレークに、後述の良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレークを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する工程である。

【0032】

本発明では、ドープ中の固形分濃度は15質量%以上に調整することが好ましく、特に18～35質量%のものが好ましく用いられる。

【0033】

ドープ中の固形分濃度が高すぎるとドープの粘度が高くなりすぎ、流延時にシャークスキンなどが生じてフィルム平面性が劣化する場合があるので、35質量%以下であることが望ましい。

【0034】

ドープ粘度は10～50 Pa・sの範囲に調整されることが好ましい。

溶解には、常圧で行う方法、好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）の沸点以下で行う方法、上記の良溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等種々の溶解方法等がある。良溶媒の沸点以上の温度で、かつ沸騰しない圧力をかけて溶解する方法としては、40.4～120℃で0.11～1.50 MPaに加圧することで発泡を抑え、かつ、短時間に溶解することができる。

【0035】

本発明に用いられるセルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルが好ましく用いられる。

【0036】

セルロースエステルの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等、又特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルなどがセルロースの低級脂肪酸エステルの例として挙げられる。

【0037】

特に好ましくは総置換度が2.55～2.85のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0038】

セルロースエステルのアシル基の置換度の測定方法としては、ASTM-D-817-96に準じて実施することが出来る。

【0039】

上記脂肪酸の中でも、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるが、本発明のセルロースエステルフィルムの場合には、フィルム強度の観点から、特に重合度250～400のものが好ましく用いられる。

【0040】

本発明のセルロースエステルフィルムは総置換度が2.5～3.0のセルロースエステルが好ましく用いられるが、特に総置換度が2.55～2.85のセルロースエステルが好ましく用いられる。総置換度が2.55以上になると本発明の一般式(1)で示される化合物を含むフィルムの機械強度が増加し、2.85以下になるとセルロースエステルの溶解性が向上したり、異物の発生が低減されるため、より好ましい。

【0041】

セルロースアセテートプロピオネートの場合、アセチル基置換度をX、プロピオニル基置換度をYとすると

$$2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

$$1.5 \leq X \leq 2.4$$

の範囲にあるものが好ましく用いられる。

【0042】

セルロースエステルは綿花リンターから合成されたセルロースエステルと木材パルプから合成されたセルロースエステル、それ以外の原料から合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることができる。

【0043】

ドープを作製する際に使用される溶媒としては、セルロースエステルを溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、又単独で溶解できない溶媒であっても他の溶媒と混合することにより、溶解できるものであれば使用することができる。一般的には良溶媒であるメチレンクロライドとセルロースエステルの貧溶媒からなる混合溶媒を用い、かつ混合溶媒中には貧溶媒を4～30質量%含有するものが好ましく用いられる。

【0044】

この他使用できる良溶媒としては、例えばメチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ

ー２－メチル－２－プロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール、２，２，３，３，３－ペンタフルオロ－１－プロパノール、ニトロエタン等を挙げることが出来るが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン等が好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）として挙げられる。酢酸メチルを用いると、得られるフィルムのカールが少なくなるため特に好ましい。

【００４５】

セルロースエステルの貧溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*－プロパノール、*i s o*－プロパノール、*n*－ブタノール、*s e c*－ブタノール、*t e r t*－ブタノール等の炭素原子数１～８のアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、モノクロルベンゼン、ベンゼン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができ、これらの貧溶媒は単独もしくは２種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

【００４６】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造において、セルロースエステルを溶解する際に冷却溶解法を用いることも好ましい。冷却溶解方法としては、例えば特開平９－９５５３８号、同９－９５５４４号、同９－９５５５７号に記載の方法を使用することが出来る。又、特開平１１－２１３７９号に記載の高圧溶解方法も好ましく使用出来る。

【００４７】

溶解後セルロースエステル溶液（ドープ）を濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送ることが好ましく、又、その際、ドープ中には、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、微粒子等が好ましく添加される。

【００４８】

これらの添加物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【００４９】

本発明セルロースエステルフィルム中には可塑剤を添加することができる。こ

れらは一般式(1)で示される構造を有する化合物と併用することができる。

【0050】

用いることのできる可塑剤としては、例えば、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤などを用いることができるがこれらに限定されるものではない。リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等があり、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート等があり、クエン酸エステル系可塑剤として、トリエチルシトレート、トリ- n -ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ- n -ブチルシトレート、アセチルトリ- n -(2-エチルヘキシル)シトレート等を好ましく用いることができる。

【0051】

これらを単独或いは併用して用いるのが好ましく、これらの可塑剤は、必要に応じて2種類以上を併用して用いてもよい。又、可塑剤の使用量は、セルロースエステルに対して1~30質量%含有されることが好ましく、2~25質量%が更に好ましく、2~15質量%が更に好ましく、特に好ましくは3~12質量%である。

【0052】

本発明のセルロースエステルフィルムにおいては、上記可塑剤の他にも可塑剤と同様の作用を示す添加剤が含有されることがある。これらの添加剤としてはセルロースエステルフィルムを可塑化することのできる低分子有機化合物であれば、可塑剤と同様に本発明の効果を得ることができる。これらの成分は可塑剤に比べ直接フィルムを可塑化する目的で添加されるものではないが、量に応じて上記可塑剤と同様の作用を示す。

【 0 0 5 3 】

本発明のセルロースエステルフィルムには紫外線吸収剤を添加することが好ましい。例えば、液晶の劣化防止の観点から、波長 3 7 0 n m 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長 4 0 0 n m 以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明においては、特に波長 3 7 0 n m での透過率が 1 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは、5 % 以下、更に好ましくは 1 % 以下である。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

本発明で好ましく用いられる上記の紫外線吸収剤は透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

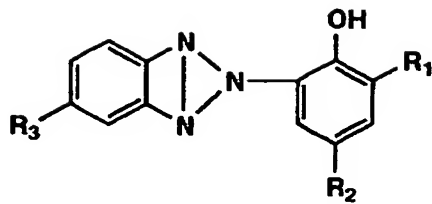
特に本発明のセルロースエステルフィルムに添加する紫外線吸収剤は分配係数が 8 . 5 以上である紫外線吸収剤であることが好ましい。8 . 5 未満の紫外線吸収剤では異物故障が増加する傾向があり、特に後述の微粒子を添加する際に顕著になる。分配係数が 8 . 5 以上の紫外線吸収剤を用いると透湿度も低減される効果がある。本発明においては、分配係数は 9 . 0 以上であることがより好ましく、1 0 . 0 以上であることがより好ましい。又、分子内にハロゲンを含まないものがより好ましい。

【 0 0 5 7 】

以下に本発明のセルロースエステルフィルムに用いることができる紫外線吸収剤の一例を示すが、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

【化 6】



紫外線吸収剤	R ₁	R ₂	R ₃	分配係数
UV-1	tert-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇	Cl	10.0
UV-2	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	Cl	10.0<
UV-3	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	Cl	9.1
UV-4	tert-C ₅ H ₁₁	tert-C ₅ H ₁₁	H	9.0
UV-5	tert-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	8.6
UV-6	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	H	8.4

【0059】

分配係数とは以下の式で定義できるオクタノールと水の分配率を表す。

$$\log P_{o/w}, P_{o/w} = S_o / S_w$$

S_o : 25℃でn-オクタノール中での該有機化合物の溶解度

S_w : 25℃で純水中での該有機化合物の溶解度

これらはこの通りにn-オクタノールと水を用いて測定することも出来るが、本発明においては、これら分配係数は、HPLCによる計算法を用いた。これは高速クロマトグラフィーを用いる方法であり、OECDガイドライン117分配係数（n-オクタノール／水）高速クロマトグラフィー法（1989年3月30日採択）に記載されているもので、HPLCの測定条件を以下に示す。

【0060】

装置：LCモジュール（ウォーターズ社製）

カラム：イナートシルODS-2 250mm×4.6mm（GLサイエンス社製）

温度：40℃

溶離液：メタノール：1%リン酸水溶液＝90：10

流量：1.0 ml/min

検出波長：210 nm

注入サンプル：約 50 ppm のメタノール溶液

紫外線吸収剤は単独で用いても良いし、2種以上の混合物であっても良く、その使用量は化合物の種類、使用条件などにより一様ではないが、セルロースエステルフィルム 1 m² 当り、0.2～5.0 g が好ましく、0.4～2.0 g が更に好ましい。

【0061】

又、本発明においては、フィルムの色味を調整するために例えば青色染料等を添加剤として用いてもよい。好ましい染料としてはアンスラキノン系染料が挙げられる。アンスラキノン系染料は、アンスラキノンの1位から8位迄の位置に任意の置換基を有することが出来る。好ましい置換基としては、置換されても良いアニリノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、又は水素原子が挙げられる。これらの染料のフィルムへの添加量はフィルムの透明性を維持するため 0.1～1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは 10～100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0062】

又本発明のセルロースエステルフィルムには、フィルムに滑り性を付与するため、マツト剤として微粒子を加えることが好ましい。これらの微粒子は有機物で表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。

【0063】

表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。

【0064】

微粒子の平均径が大きい方がマツト効果は大きく、平均径の小さい方が透明性に優れる為、本発明においては微粒子の1次粒子の平均径が 5～50 nm が好ましく、更に好ましくは、7～20 nm である。

【0065】

微粒子としては特に限定されないが、例えば、日本アエロジル（株）製の AEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R2

02、R812、OX50、TT600などが挙げられ、好ましくはAEROSIL200V、R972Vなどが挙げられる。

【0066】

これら微粒子は、通常平均粒径が0.01~1.0 μ mの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在しフィルム表面に0.01~1.0 μ mの凹凸を生成させる。これらの微粒子の含有量は、セルロースエステルに対して0.005~0.3質量%が好ましい。

【0067】

特に本発明のセルロースエステルフィルムには二酸化珪素の微粒子を含むことが好ましく、本発明の化合物と8.5以上の分配係数を有する紫外線吸収剤と二酸化珪素の微粒子を含むセルロースエステル溶液を用いてセルロースエステルフィルムを流延製膜することによって、セルロースエステル溶液中の微粒子の凝集に起因した異物故障が著しく低減されるため特に好ましい。

【0068】

本発明のセルロースエステルフィルムを得るため、微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

《調製方法A》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

《調製方法B》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

《調製方法C》

溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0069】

調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

《分散方法》

二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0070】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

【0071】

このようにして得られたドーブを用い、以下に説明する流延工程を経てセルロースエステルフィルムを得ることができる。

《流延工程》

ドーブを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上に加圧ダイからドーブを流延する工程である。流延用支持体の表面は鏡面となっている。

【0072】

その他の流延する方法は流延されたドーブ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調製出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。

【0073】

製膜速度を上げるために加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。或いはダイの内部をスリットで分割し、組成の異なる複数のドープ液を同時に流延（共流延とも言う）して、積層構造のセルロースエステルフィルムを得ることもできる。

【0074】

このように、得られたドープをベルト又はドラム等の支持体上に流延し、製膜するが、本発明は特にベルトを用いた溶液流延製膜法で特に有効である。これは後述のように支持体上での乾燥条件を細かく調整することが容易だからである。

《溶媒蒸発工程》

ウェブ（本発明においては、流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブと呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率が好ましい。又それらを組み合わせる方法も好ましい。流延後の支持体上のウェブを40～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。40～100℃の雰囲気下に維持するにはこの温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

【0075】

特に本発明のセルロースエステルフィルムは、流延から30～90秒以内で該ウェブを支持体から剥離することが望ましい。30秒未満で剥離するとフィルムの面品質が低下するだけでなく、透湿性の点でも好ましくない。90秒を越えて乾燥させると剥離性が悪化することなどによる面品質の低下や、フィルムに強いカールが発生するため好ましくない。

《剥離工程》

支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で支持体から剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0076】

支持体上の剥離位置における温度は、好ましくは10～40℃であり、更に好ましくは11～30℃である。該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量は25～120質量%が好ましく、更に好ましくは40～100質量%である。

【0077】

本発明に係るウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

残留溶媒量 = (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 100%

尚、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0078】

上記のように剥離時の残留溶媒量を調整するには、流延後の流延用支持体の表面温度を制御し、ウェブからの有機溶媒の蒸発を効率的に行えるように、流延用支持体上の剥離位置における温度を上記の温度範囲に設定することが好ましい。支持体温度を制御するには、伝熱効率のよい伝熱方法を使用するのがよく、例えば、液体による裏面伝熱方法が好ましい。

【0079】

輻射熱や熱風等による伝熱方法は支持体温度のコントロールが難しく、好ましい方法とはいえないが、ベルト（支持体）マシンにおいて、移送するベルトが下側に来た所の温度制御には、緩やかな風でベルト温度を調節することが出来る。

【0080】

支持体の温度は、加熱手段を分割することによって、部分的に支持体温度を変えることが出来、流延用支持体の流延位置、乾燥部、剥離位置等異なる温度とすることが出来る。

【0081】

製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来るだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）として、残留溶媒が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャスティング）がある。

【0082】

それは、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延

後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。又、ドーブ中に金属塩を加える方法もある。

【0083】

支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることも出来る。

【0084】

残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常196～245 N/mで剥離が行われるが、剥離の際にシワが入り易い場合、190 N/m以下で剥離することが好ましく、更には、剥離できる最低張力～166.6 N/m、次いで、最低張力～137.2 N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは、最低張力～100 N/mで剥離することである。剥離張力が低いほど面内リターデーション R_o が低く保てるため好ましい。面内リターデーション R_o は20 nm未満であることが好ましく、更には、10 nm未満、次いで、5 nm未満であることが好ましいが、最も好ましくは0～1 nmである。

【0085】

本発明において、面内リターデーション R_o は自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、590 nmの波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出することができる。又、膜厚方向のリターデーション値 R_t は0～300 nmのものが得られ、更に好ましくは0～150 nm、より好ましくは0～70 nmのものが用途に応じて好ましく得られる。

【0086】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = ((n_x - n_y) / 2 - n_z) \times d$$

本発明のセルロースエステルフィルムは、遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ （ラジアン）と面内方向のリターデーション R_o が下記の関係にあり、特に偏

光板用保護フィルム等の光学フィルムとして好ましく用いられる。

【0087】

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \sin^2(\pi R_o / \lambda)$$

$$P = 0.9999$$

N_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 N_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 N_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの膜厚 (nm) である。 θ はフィルム面内の遅相軸方向と製膜方向 (フィルムの直尺方向) とのなす角度 (° ラジアン)、 λ は上記 N_x 、 N_y 、 N_z 、 θ を求める三次元屈折率測定の際の光の波長 590 nm、 π は円周率である。

《乾燥工程》

ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／又はクリップ又はピンでウェブの両端を保持して搬送するテンター装置を用いて巾保持しながら、ウェブを乾燥する工程である。乾燥工程における搬送張力も可能な範囲で低めに維持することが R_o が低く維持できるため好ましく、190 N/m 以下であることが好ましい。更に好ましくは 170 N/m 以下であることが好ましく、更に好ましくは 140 N/m 以下であることが好ましく、100～130 N/m であることが特に好ましい。特に、フィルム中の残留溶媒量が少なくとも 5 質量% 以下となるまで上記搬送張力以下に維持することが効果的である。

【0088】

乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が 8 質量% 以下くらいから行うのがよい。全体を通し、乾燥温度は概ね 40～250℃で行われる。特に 40～160℃で乾燥させることが好ましい。

【0089】

流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温度で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。

【0090】

この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの

平面性を良好にする上で好ましい。

【0091】

この観点から、例えば、特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を巾方向にクリップ又はピンでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

【0092】

尚、この様に幅把持しながら乾燥することで、得られるフィルムの面内リターデーションを小さくできる。このとき幅手方向の延伸倍率は $\times 1.00 \sim \times 1.15$ であることが好ましく、 $\times 1.01 \sim \times 1.1$ であることが更に好ましい。テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に20～70質量%であるのが好ましく、且つ、ウェブの残留溶媒量が10質量%以下になるまでテンターをかけながら乾燥を行うことが好ましく、更に好ましくは5質量%以下である。

【0093】

本発明のセルロースエステルフィルムを位相差フィルムとして用いる場合は、剥離残溶を含む状態で幅手方向及び／又は製膜方向に $\times 1.01 \sim \times 2.5$ に延伸することもできる。この場合のより好ましい延伸倍率は $\times 1.15 \sim \times 1.6$ であり、 R_o が20～1000nmのフィルムを得ることができる。

【0094】

又、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を0.5質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、更に好ましくは0～0.01質量%以下とすることである。

【0095】

フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、上記のようなピンテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。液晶表示部材用としては、ピンテンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶剤量の多いところで

幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮するため特に好ましい。フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～150℃の範囲で3～5段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、80～140℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。

【0096】

溶液流延製膜法を通しての流延直後から乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。

【0097】

ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

《巻き取り工程》

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからセルロースエステルフィルムとして巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。

【0098】

巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【0099】

膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度等をコントロールするのがよい。

【0100】

又、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0101】

セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、仕上がりフィルムとして、通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲にあり、更に $10 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に液晶画像表示装置用フィルムとしては $10 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲が用いられる。本発明のセルロースエステルフィルムは特に、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の膜厚の薄いフィルムでありながら、透湿性ととも寸法安定にも優れる。

【0102】

本発明における透湿度とは、JIS Z 0208に記載の方法で測定された値で定義する。透湿度は $20 \sim 250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ であることが好ましいが、特に $20 \sim 200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ であることが好ましい。透湿性が、 $250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ を超えた場合では偏光板の耐久性が著しく低下し、逆に $20 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ 未満では、偏光板製造時の接着剤に使われている水等の溶媒が乾燥しにくくなり、乾燥時間が長くなるため好ましくない。より好ましくは $25 \sim 200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ である。

【0103】

又、本発明のセルロースエステルフィルムでは 80°C 、 $90\% \text{ RH}$ における質量変化を少なくすることで、寸法安定性を更に改善することができる。

【0104】

本発明のセルロースエステルフィルムでは 80°C 、 $90\% \text{ RH}$ で 48 時間 加熱処理した前後での質量変化率が $\pm 2\%$ 以内とすることがより好ましく、これによって、透湿度が改善された薄膜フィルムでありながら、寸法変化率も優れたセルロースエステルフィルムを得ることができる。

【0105】

本発明のセルロースエステルフィルムは、 80°C 、 $90\% \text{ RH}$ 雰囲気下で 48 時間 加熱処理した際の寸法変化率はMD方向（フィルムの製膜方向）、TD方向（フィルムの幅手方向）共に $\pm 0.5\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.3\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.1\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.05\%$ 以内であることが好ましい。

【0106】

本発明でいう寸法変化率とは、温度や湿度の条件が過酷な状況でのフィルム縦

方向及び横方向の寸法変化を表す特性値である。具体的には加熱条件、加湿条件、熱湿条件にフィルムを置いて強制劣化としての、縦、横の寸法変化を測定する。例えば、測定しようとするフィルム試料について、幅手方向 1 5 0 m m × 長手方向 1 2 0 m m サイズに断裁し、該フィルム表面に、幅手方向及び長手方向それぞれに 1 0 0 m m 間隔で 2 ヶ所、カミソリ等の鋭利な刃物で十文字型の印を付ける。該フィルムを 2 3 ℃、5 5 % R H の環境下で 2 4 時間以上調湿し、工場顕微鏡で処理前の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L 1 を測定する。次に、該試料を電気恒温槽中で、高温高湿処理（条件；8 0 ℃、9 0 % R H の環境下で 4 8 時間放置をする）する。再び、該試料を 2 3 ℃、5 5 % R H の環境下で 2 4 時間調湿し、工場顕微鏡で処理後の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L 2 を測定する。この処理前後の変化率を次式によって求める。

【0 1 0 7】

$$\text{寸法変化率 (\%)} = (L 2 - L 1) / L 1 \times 1 0 0$$

式中、L 1 は処理前の印間距離、L 2 は処理後の印間距離を表す。

【0 1 0 8】

即ち、付す印の位置をフィルムの長手方向、幅手方向に付けることによって所望の寸法変化率測定を行うことができるのである。

【0 1 0 9】

1 0 5 ℃で 5 時間処理したときの寸法変化率は、MD 方向、TD 方向共に ± 0 . 5 % 以内であることが好ましく、更に ± 0 . 3 % 以内であることが好ましく、更に ± 0 . 1 % 以内であることが好ましく、更に ± 0 . 0 5 % 以内であることが好ましい。

【0 1 1 0】

本発明のセルロースエステルフィルムは抗張力が MD 方向、TD 方向共に 9 0 ~ 1 7 0 N / m m ² であることが好ましく、特に 1 2 0 ~ 1 6 0 N / m m ² であることが好ましい。

【0 1 1 1】

含水率としては 0 . 1 ~ 5 % が好ましく、0 . 3 ~ 4 % がより好ましく、0 . 5 ~ 2 % であることが更に好ましい。

【 0 1 1 2 】

本発明のセルロースエステルフィルムは、透過率が90%以上であることが望ましく、更に好ましくは92%以上であり、更に好ましくは93%以上である。又、ヘイズは0.5%以下であることが好ましく、特に0.1%以下であることが好ましく、0%であることが更に好ましい。

【 0 1 1 3 】

本発明のセルロースエステルフィルムにおいては、カール値は絶対値が小さい方が好ましく、変形方向は、+方向でも、-方向でもよい。カール値の絶対値は30以下であることが好ましく、更に好ましくは20以下であり、10以下であることが特に好ましい。尚、カール値は、曲率半径(1/m)で表される。

【 0 1 1 4 】

以下に本発明のセルロースエステルフィルムの溶液流延製膜法による製造方法について、図を用いて更に詳細に説明する。

【 0 1 1 5 】

図1はフィルムの溶液流延製膜法の好ましい一例を示す模式図である。図1(a)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥する場合の模式図である。図1(b)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥し、その後テンター搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。図1(c)は流延後、テンター搬送・乾燥工程で乾燥し、その後ロール搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。図1(d)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥し、その後テンター搬送・乾燥工程で乾燥し、その後ロール搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。

【 0 1 1 6 】

尚、本発明において、テンター搬送・乾燥工程及びロール搬送・乾燥工程を含む工程とは、支持体から剥離されたフィルムを乾燥して巻き取る迄の工程のどこかに、フィルムの乾燥伸縮率を調整するテンター搬送・乾燥工程及びロール搬送・乾燥工程を有する工程をいう。テンター搬送・乾燥工程とはテンター搬送装置で搬送しながら同時に乾燥を行い、乾燥伸縮率を調整する工程を言い、ロール搬送・乾燥工程とはロール搬送装置で搬送しながら同時に乾燥を行い、乾燥伸縮率を調整する工程をいう。

【0117】

図1において、1はエンドレスで走行する支持体を示す。支持体としては鏡面帯状金属が使用されている。2はセルロースエステル樹脂を溶媒に溶解したドープを、支持体1に流延するダイスを示す。3は支持体1に流延されたドープが固化したフィルムを剥離する剥離点を示し、4は剥離されたフィルムを示す。5はテンター搬送・乾燥工程を示し、51は排気口を示し、52は乾燥風取り入れ口を示す。尚、排気口51と乾燥風取り入れ口52は逆であっても良い。6は張力カット手段を示す。張力カット手段としてはニップロール、サクションロール等が挙げられる。尚、張力カット手段は各工程間に設けてもかまわない。

【0118】

8はロール搬送・乾燥工程を示し、81は乾燥箱を示し、82は排気口を示し、83は乾燥風取り入れ口を示す。尚、排気口82と乾燥風取り入れ口83は逆であっても良い。84は上部搬送用ロールを示し、85は下部搬送用ロールを示す。該搬送用ロール84、85は上下で一組で、複数組から構成されている。7は巻き取られたロール状のフィルムを示す。

【0119】

図1(d)で示される工程において、テンター搬送・乾燥工程5の前のロール搬送・乾燥工程を第1ロール搬送・乾燥工程と呼び、テンター搬送・乾燥工程5の後のロール搬送・乾燥工程を第2ロール搬送・乾燥工程と呼ぶ。尚、図1(a)～(d)では示されていない冷却工程を、巻き取る前に必要に応じて設けても良い。

【0120】

本発明においては、上述した何れの溶液流延製膜法による形態でセルロースエステルフィルムを製造しても構わない。

【0121】

本発明のセルロースエステルフィルムは、良好な透湿性、寸法安定性等から液晶表示用部材、詳しくは偏光板用保護フィルムに用いられるのが好ましい。特に、透湿度と寸法安定性に対してともに厳しい要求のある偏光板用保護フィルムにおいて、本発明のセルロースエステルフィルムは好ましく用いられる。

【 0 1 2 2 】

本発明に係る偏光板は、一般的な方法で作製することができる。例えば、光学フィルム或いはセルロースエステルフィルムをアルカリケン化処理し、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬、延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリケン化処理とは、水系接着剤の濡れを良くし、接着性を向上させるために、セルロースエステルフィルムを高温の強アルカリ液中に漬ける処理のことをいう。

【 0 1 2 3 】

本発明のセルロースエステルフィルムにはハードコート層、防眩層、反射防止層、防汚層、帯電防止層、導電層、光学異方層、液晶層、配向層、粘着層、接着層、下引き層等の各種機能層を付与することができる。これらの機能層は塗布或いは蒸着、スパッタ、プラズマCVD、大気圧プラズマ処理等の方法で設けることができる。

【 0 1 2 4 】

このようにして得られた偏光板が、液晶セルの片面又は両面に設けられ、これを用いて、本発明の液晶表示装置が得られる。

【 0 1 2 5 】

本発明のセルロースエステルフィルムからなる偏光板用保護フィルムを用いることにより、薄膜化とともに、耐久性及び寸法安定性、光学的等方性に優れた偏光板を提供することができる。更に、本発明の偏光板或いは位相差フィルムを用いた液晶表示装置は、長期間に亘って安定した表示性能を維持することができる。

【 0 1 2 6 】

本発明のセルロースエステルフィルムは反射防止用フィルム或いは光学補償フィルムの基材としても使用できる。

【 0 1 2 7 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定され

るものではない。

【0128】

実施例 1

1. ドープの作製

以下に示したドープAの組成物を密閉容器に投入し、加圧下で80℃に保温・攪拌しながら完全に溶解させた。微粒子のAEROSIL 200V（日本アエロジル（株）製）はあらかじめ添加するエタノールの一部と混合して分散し、これを密閉容器に投入した。これを、流延する温度まで冷却した後、静置して脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープAを得た。同様にしてドープB～Gを調製した。

（セルロースエステルの置換度の測定）

ASTM-D 817-96に規定の方法に準じて行った。

・ドープA

1-14（一般式（1）で示される構造を有する化合物）	15kg
紫外線吸収剤	
UV-1	0.5kg
UV-2	0.5kg
UV-5	0.5kg
微粒子 AEROSIL 200V（日本アエロジル（株）製）	0.05kg
アセチルセルロース（置換度2.7）	83.5kg
メチレンクロライド	290L
エタノール	25L

・ドープB

1-30（一般式（1）で示される構造を有する化合物）	15kg
紫外線吸収剤	
UV-1	0.5kg
UV-2	0.5kg
UV-5	0.5kg
微粒子 AEROSIL 200V（日本アエロジル（株）製）	0.05kg

セルロースアセテートプロピオネート（アセチル置換度2.0 プロピオニル
置換度0.8） 83.5kg

メチレンクロライド 265L

エタノール 50L

・ドープC

1-12（一般式（1）で示される構造を有する化合物） 15kg

紫外線吸収剤

UV-1 0.5kg

UV-2 0.5kg

UV-5 0.5kg

微粒子 AEROSIL200V（日本アエロジル（株）製） 0.05kg

セルロースアセテートプロピオネート（アセチル置換度2.0 プロピオニル
置換度0.8） 83.5kg

酢酸メチル 210L

エタノール 90L

・ドープD

1-16（一般式（1）で示される構造を有する化合物） 15kg

紫外線吸収剤

UV-1 0.5kg

UV-2 0.5kg

UV-5 0.5kg

微粒子 AEROSIL200V（日本アエロジル（株）製） 0.05kg

トリアセチルセルロース（置換度2.88） 83.5kg

メチレンクロライド 290L

エタノール 25L

・ドープE

1-16（一般式（1）で示される構造を有する化合物） 15kg

紫外線吸収剤

UV-6 1.5kg

微粒子 AEROSIL200V (日本アエロジル (株) 製) 0.05kg

トリアセチルセルロース (置換度2.88) 83.5kg

メチレンクロライド 290L

エタノール 25L

・ドーブF

比較化合物 15kg

紫外線吸収剤

UV-1 0.5kg

UV-2 0.5kg

UV-5 0.5kg

微粒子 AEROSIL200V (日本アエロジル (株) 製) 0.05kg

トリアセチルセルロース (置換度2.88) 83.5kg

メチレンクロライド 290L

エタノール 25L

・ドーブG

トリフェニルフォスフェート (TPP) 15kg

紫外線吸収剤

UV-1 0.5kg

UV-2 0.5kg

UV-5 0.5kg

微粒子 AEROSIL200V (日本アエロジル (株) 製) 0.05kg

トリアセチルセルロース (置換度2.88) 83.5kg

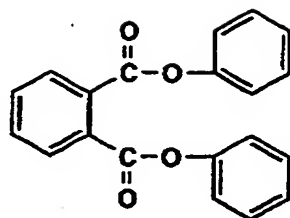
メチレンクロライド 290L

エタノール 25L

【0129】

【化7】

比較化合物



【0130】

2. セルロースエステルフィルムの作製

図1の(d)に示した装置を用いて、以下の工程に従ってセルロースエステルフィルムを作製した。

【0131】

30℃に温度調整されたドーブAを用いて、エンドレスステンレスベルト上に均一に流延した。エンドレスステンレスベルトの流延部は裏面から35℃の温水で加熱した。流延後、支持体上のドーブ膜に45℃の温風を当てて乾燥させ、流延から60秒後に剥離し、多数のロールで搬送させながら乾燥させた。剥離部のエンドレスステンレスベルトの温度は10℃とした。剥離されたフィルムは、50℃に設定された第1乾燥ゾーンを1分間搬送させた後、90℃に設定された第2乾燥ゾーンを30秒間搬送させ、更に115℃に設定された第3乾燥ゾーンで10分間搬送させて、乾燥を行った。第2乾燥ゾーンではテンター装置により幅手方向に1.05倍に延伸を行った。乾燥後、ロール状に巻き取ることで、巻長2500m、膜厚40μmのセルロースエステルフィルム1を得た。巻き取り時の残留溶媒量は0.01%未満であった。

【0132】

ドーブをB～Gに変更した以外は同様にして、セルロースエステルフィルム2～7を作製し、表1に示した。

【0133】

得られたセルロースエステルフィルムについて以下の評価を行い、その結果を

同様に表 1 に示した。

《セルロースエステルフィルムの特性評価》

・レターデーション値 R_o の測定

各セルロースエステルフィルムについて、自動複屈折率計 KOBRA 21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、波長が 590 nm で 3 次元屈折率測定を行い、屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を測定し、下式によりレターデーション値 R_o を算出した。

【0134】

$$R_o \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

N_x : フィルムの面内で最も大きい屈折率

N_y : N_x に直角な面内方向でのフィルムの屈折率

d : フィルムの厚み (nm)

・寸法変化率の測定

各セルロースエステルフィルムを、幅手方向 150 mm × 長手方向 120 mm サイズに断裁し、該フィルム表面に、幅手方向及び長手方向それぞれに 100 mm 間隔で 2ヶ所、カミソリ等の鋭利な刃物で十文字型の印を付ける。該フィルムを 23℃、55% RH の環境下で 24 時間以上調湿し、工場顕微鏡で処理前の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L_1 を測定する。次に、該フィルムを電気恒温槽中で、80℃、90% RH の環境下で、48 時間高温高湿処理をした。次いで、高温高湿処理済み試料を再び 23℃、55% RH の環境下で 24 時間調湿し、工場顕微鏡で処理後の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L_2 を測定した。この処理前後の変化率を次式によって求め寸法変化率を算出した。

【0135】

$$\text{寸法変化率 (\%)} = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100$$

L_1 : 処理前の印間距離

L_2 : 処理後の印間距離

・透湿度

JIS Z 0208 に記載の方法に則り、各セルロースエステルフィルムの透湿度を測定し、面積 1 m^2 当たり 24 時間で蒸発する水分量 (g) として算出

した。

・保留性

各セルロースエステルフィルムを10cm×10cmのサイズに断裁し、23℃、55%RHの雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、80℃、90%RHの条件下で48時間処理した。処理後の試料の表面を軽く拭き、23℃、55%RHで1日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性を計算した。

【0136】

保留性（質量％）＝{（処理前の質量－処理後の質量）／処理前の質量}×100

・紫外線耐性

各セルロースエステルフィルムに、アイスーパーUVテスター（岩崎電気（株）製）を用いて、メタルハライドランプで1500mW/cm²の紫外線を96時間照射した。照射後のフィルムについて色味の変化、2つに折り曲げたときにフィルムが割れるか否かを評価した。

【0137】

◎・・・色味変化は認められず、折り曲げにより割れない

×・・・着色が認められ、折り曲げにより割れる

・カール値の測定

各セルロースエステルフィルムを23℃、55%RH環境下で48時間放置後、該フィルムを長手方向（製膜方向）2mm、幅手方向50mmに切断する。更に、そのフィルム小片を23±2℃、55%RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて、該フィルムと合致するカーブを有する曲率半径を確認し、その曲率半径（1/m）を該フィルムのカール値とした。

・異物故障

各セルロースエステルフィルム1m²あたりに存在する30μm以上の直径を有する凝集物の数を数えて求めた。

【0138】

【表 1】

セルロース エステル フィルム	ドープ	膜厚 (μm)	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	保留性 (%)	寸法 変化率 (%)	紫外線 耐性	R_0 (nm)	異物 故障	カール値 $1/\text{m}$	備 考
1	ドープA	40	180	0.1	-0.05	◎	0	4	10	本発明
2	ドープB	40	195	0.1	-0.05	◎	1	3	10	本発明
3	ドープC	40	190	0.1	-0.05	◎	1	5	5	本発明
4	ドープD	40	200	0.2	-0.1	◎	2	5	15	本発明
5	ドープE	40	220	0.2	-0.1	◎	2	15	15	本発明
6	ドープF	40	200	1.5	-0.8	X	5	25	20	比較例
7	ドープG	40	255	2.4	-1.5	◎	6	20	20	比較例

【0139】

表1から明らかなように、本発明のセルロースエステルフィルムは薄膜フィル

ムでありながら、透湿度が低く、保留性にも優れ、寸法安定性にも優れることが確認された。又、面内リターデーション R_o が低いフィルムが得られることも確認された。これに対して、比較例のセルロースエステルフィルム6では保留性が悪く、寸法安定性が悪化することが確認された。又、紫外線耐性に著しく劣り、紫外線照射により着色し、折り曲げにより割れることも確認された。比較例のセルロースエステルフィルム7では透湿度を十分に低くできないだけでなく、保留性も悪いため、寸法安定性に劣ることが確認された。

【0140】

本発明のセルロースエステルフィルム1～5はいずれも着色は認められず、折り曲げても割れることはなかったが、上述の用に比較例のセルロースエステルフィルム6は着色が認められ、折り曲げによって割れることが確認され、紫外線照射によって劣化が進んでいることが確認された。

【0141】

一般式(1)で示される構造を有する化合物を添加した本発明のセルロースエステルフィルム1～5を用いて偏光板を作製し、耐久性を評価した結果、優れた耐久性を示した。これに対して、比較例のセルロースエステルフィルム6及び7を用いた偏光板は耐久性に劣ることが確認された。

【0142】

本発明の偏光板を液晶表示装置に用いたところ、用いた液晶表示装置は初期のコントラストを長期間維持することができた。

【0143】

実施例2

実施例1で作製したセルロースエステルフィルム用いて、以下に述べる方法に従って、偏光板を作製し、評価を行った。

【0144】

下記の方法に従って、セルロースエステルフィルム1を偏光板用保護フィルムとして用いた本発明の偏光板1を作製した。

1. 偏光膜の作製

厚さ $120\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度 110°C

、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。

2. 偏光板の作製

次いで、下記工程1～5に従って、偏光膜と偏光板用保護フィルムとを貼り合わせて偏光板を作製した。

工程1：実施例1で作製したセルロースエステルフィルム1を、長手方向30cm、巾手方向18cmのサイズで2枚切り取り、2mol/Lの水酸化ナトリウム溶液に60℃で90秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させ、保護フィルム試料1を作製した。

工程2：長手方向30cm、巾手方向18cmサイズに断裁した前記偏光膜を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒間浸漬した。

工程3：工程2で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、それを工程1で作製した保護フィルム試料1の上に積層し、更に同一の保護フィルム試料1を接着剤と接する様に積層し、配置した。

工程4：ハンドローラにて工程3で積層した偏光膜と保護フィルム試料1との積層物の端部から過剰の接着剤及び気泡を取り除き貼り合わせた。ハンドローラの圧力は20～30N/cm²、ローラスピードは約2m/minとした。

工程5：80℃の乾燥機中にて工程4で作製した試料を2分間乾燥処理し、本発明の偏光板1を作製した。

【0145】

次いで、偏光板1の作製において、保護フィルム試料1に代えて、同じく実施例1で作製したセルロースエステルフィルム2～7を用いた以外は同様にしてそれぞれ偏光板2～7を作製した。

【0146】

以上のようにして作製した各偏光板を、温度80℃、90%RHの雰囲気下で50時間高温加湿処理を行った後、下記の方法に則り、透過率及び偏光度を測定した。

・ 透過率の測定

透過率 T は、各偏光板を $400 \sim 700 \text{ nm}$ の波長領域で 10 nm おきに求めた分光透過率 $\tau(\lambda)$ から、下記数 1 式により算出した。尚、式中 $P(\lambda)$ は標準光 (C 光源) の分光分布、 $y(\lambda)$ は 2 度視野 X、Y、Z 系に基づく等色関数である。分光透過率 $\tau(\lambda)$ は島津 UV 2200 分光光度計を用いて測定した。

【0147】

【数 1】

$$T = \frac{\int_{400}^{700} P(\lambda) \cdot y(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P(\lambda) \cdot y(\lambda) \cdot d\lambda}$$

【0148】

・ 偏光度の測定

測定検体である 2 枚の偏光板をそれぞれの偏光子の配向方向が同一になるように重ねた場合の透過率を平行位透過率 T_p 、2 枚の偏光板をそれぞれの偏光子の配向が直交するように重ねた場合の透過率を直交位透過率 T_c とし、下記数 2 により偏光度 P を算出した。

【0149】

【数 2】

$$P = \sqrt{\frac{T_p - T_c}{T_p + T_c}} \times 100$$

【0150】

・ 偏光板耐久性テスト

$10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の偏光板 2 枚を高温高湿処理 (条件: 80°C 、 $90\% \text{ RH}$ 、50 時間) し、直交状態にした時の縦又は横の中心線部分のどちらか大きいほうの縁の白抜け部分の長さを測定し、下記のレベルに判定した。縁の白抜けは直交状態で光を通さない偏光板の縁の部分が光を通す状態になることで、目視で判

定できる。偏光板の状態では縁の部分の表示が見えなくなる故障となる。以下の基準に従って評価を行った。

【 0 1 5 1 】

尚、△以上であれば偏光板として実技上問題ないレベルであり、×は偏光板として問題のあるレベル、××は偏光板として使用不可である。

【 0 1 5 2 】

- ◎・・・縁の白抜けが 5 % 未満
- ・・・縁の白抜けが 5 % 以上 1 0 % 未満
- △・・・縁の白抜けが 1 0 % 以上 2 0 % 未満
- ×・・・縁の白抜けが 2 0 % 以上 5 0 % 未満
- ××・・・縁の白抜けが 5 0 % 以上

以上により各偏光板について測定を行った結果、本発明の偏光板 1 ～ 5 はいずれも透過率 4 5 % 以下、偏光度 9 8 % 以上であった。これに対し、比較例である偏光板 6 は、透過率 5 2 %、偏光度 8 5 % であった。又、偏光板耐久性テストでは、本発明の偏光板 1 ～ 3 は◎、本発明の偏光板 4 ～ 5 は○の結果であったが、比較の偏光板 6 と 7 は×の結果であった。以上により、本発明の偏光板が、比較例に対し明らかに優れた耐久性を有していることが判った。

【 0 1 5 3 】

実施例 3

市販の液晶表示パネル（NEC 製 カラー液晶ディスプレイ Multi Sync LCD 1 5 2 5 J 型名 LA - 1 5 2 9 HM）の最表面の偏光板を注意深く剥離し、ここに偏光方向を合わせた実施例 2 で作製した本発明の偏光板 1 ～ 5 及び比較例である偏光板 6、7 を張り付けた。それぞれの液晶表示パネルについて、目視にてコントラストを評価した結果、本発明の偏光板を用いた液晶表示パネルは、比較例の偏光板を用いた液晶表示パネルに対し長期間に渡って、高いコントラストが維持されていることが確認された。

【 0 1 5 4 】

【発明の効果】

本発明により、特に薄膜フィルムでありながら、良好な透湿度を有し、かつ寸

法安定性に優れたセルロースエステルフィルムを提供することができるという顕著に優れた効果を奏する。又その製造方法と、本発明のセルロースエステルフィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

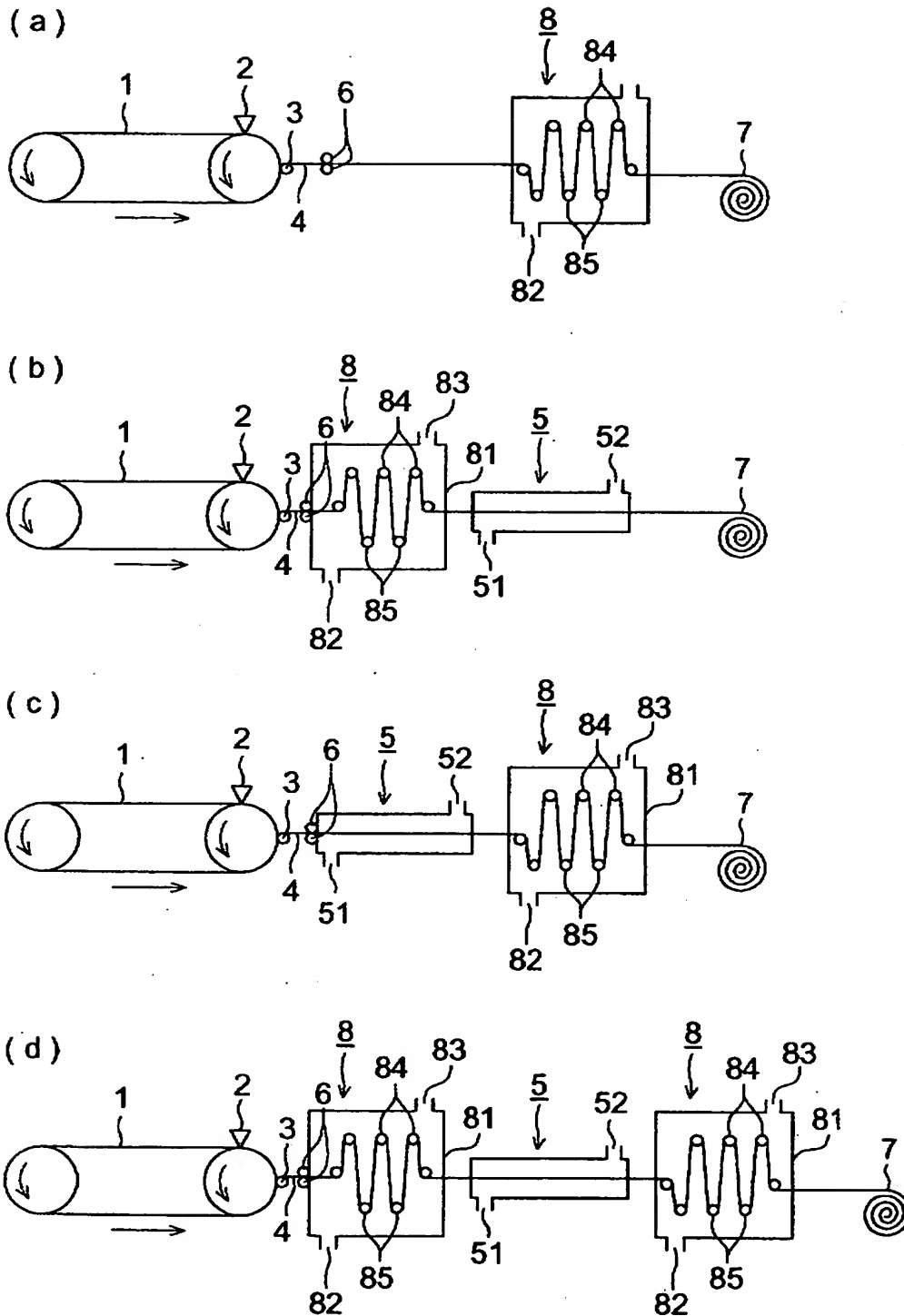
フィルムの溶液流延製膜法の模式図である。

【符号の説明】

- 1 鏡面帯状金属流延支持体
- 2 ダイス
- 4 セルロースエステルフィルム
- 5 テンター搬送・乾燥工程
- 6 張力カット手段
- 8 ロール搬送・乾燥工程
- 8 4 上部搬送用ロール
- 8 5 下部搬送用ロール

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

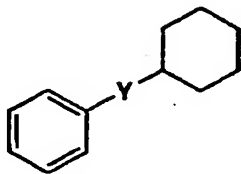
【要約】

【課題】 良好な透湿度を有し、かつ寸法安定性に優れたセルロースエステルフィルムと、その製法を提供し、特に高温高湿或いは紫外線の耐久性に優れた偏光板用保護フィルム及びそれを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される構造を有する化合物を1～30質量%含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【化1】

一般式(1)



Yは2価の有機基であり、芳香環及びシクロヘキサン環の少なくとも一方が置換基を有してもよい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-056648
受付番号	50100290876
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月 1日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社